

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-291115  
(43)Date of publication of application : 05.11.1996

(51)Int. Cl. C07C211/57

(21)Application number : 07-096499 (71)Applicant : BANDO CHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 21.04.1995 (72)Inventor : INADA HIROSHI  
SHIROTA YASUHIKO  
OKUDA DAISUKE

(54) NEW TRIPHENYLAMINE COMPOUND

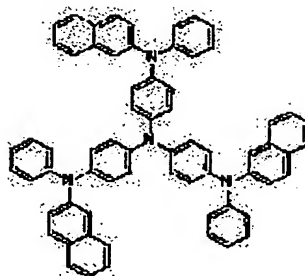
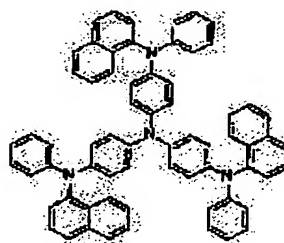
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new triphenylamine compound capable of keeping the amorphous state at normal temperature and forming a thin film as it is, having excellent heat resistance and useful as a photoelectric transducer element, etc., for various electronic devices.

CONSTITUTION: This triphenylamine compound is 4,4',4''-tris[N,N-(1-naphthyl) phenylamino] triphenylamine of formula I or 4,4',4''-tris [N,N-(2-naphthyl) phenylamino] triphenylamine of formula II. The compound of formula I can be produced by reacting 4,4',4''-

triiodotriphenylamine with a 1-naphthylphenylamine compound and the compound of formula II can be produced by reacting 4,4',4''-triiodotriphenylamine with a 2-naphthylphenylamine compound. The above reactions are carried out in the presence of a base (preferably an alkali metal hydroxide) and copper powder in a solvent (preferably decalin). The compound of formula I has a

melting point of 219° C, a molecular weight[M (m/e) by mass spectrometry] of 896 and a glass transition point of 113° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2873548

[Date of registration] 14.01.1999

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-291115

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 C 211/57

識別記号

庁内整理番号

8517-4H

F I

C 0 7 C 211/57

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-96499

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年3月13日  
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第69春季年会講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 000005061

バンドー化学株式会社

兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

(72) 発明者 稲田 宏

神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バン

ドー化学株式会社内

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(72) 発明者 奥田 大輔

大阪府生野区新今里7-1-16

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 新規なトリフェニルアミン化合物

(57) 【要約】

【目的】 常温でアモルファス状態、即ち、ガラス状態を保持することができ、従って、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができるうえに、ガラス転移温度が高く、耐熱性にもすぐれ、従って、実用的なアモルファス電子材料として有用である新規な光・電子機能を有する低分子量有機化合物を提供することにある。

【構成】 本発明によれば、4,4',4"-トリス [N,N-(1-又は2-ナフチル)フェニルアミノ]トリフェニルアミンが提供される。これらはいずれも、常温でアモルファス状態を保持することができ、ガラス転移温度は約100℃である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 4,4',4"-トリス〔N,N-(1-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミン。

【請求項 2】 4,4',4"-トリス〔N,N-(2-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミン。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アモルファス電子材料として有用な新規なトリフェニルアミン化合物に関し、詳しくは、常温でアモルファス状態を保持することができるので、それ自体で薄膜化することができ、しかも、耐熱性にすぐれるので、種々の電子デバイスにおいて、光電変換素子、光メモリー用サーモクロミック材料等として実用的に用いることができる新規で有用な化合物である4,4',4"-トリス〔N,N-(1-又は2-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、光を照射することによって導電性や電荷生成等を生じる所謂光・電子機能を有する低分子量有機化合物は、それ自体では、薄膜形成能をもたないので、薄膜を形成するためには、バインダー樹脂に分散させて（従って、希釈した状態で）、基材上に塗布し、薄膜化することが必要である。また、常温で比較的安定な膜を形成させることができて、ガラス転移温度が低いので、耐熱性に劣り、実用のデバイスに用いることが困難である。

【0003】

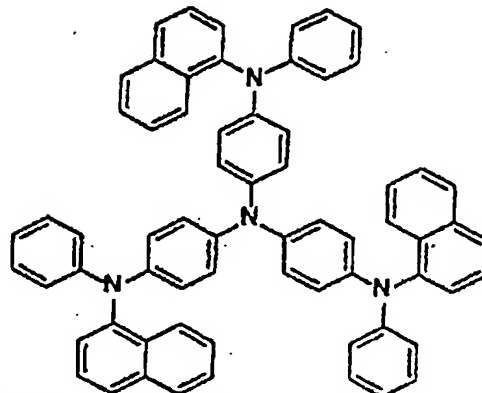
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来の光・電子機能を有する低分子量有機化合物と異なり、常温でアモルファス状態、即ち、ガラス状態を保持することができ、従って、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができるうえに、ガラス転移温度が高く、耐熱性にもすぐれ、従って、実用的なアモルファス電子材料として有用である新規な光・電子機能を有する低分子量有機化合物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、次式

【0005】

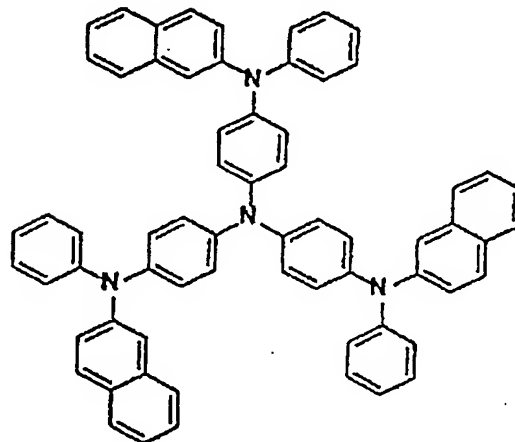
【化1】



【0006】 で表わされる4,4',4''-トリス〔N,N-(1-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンと、次式

【0007】

【化2】



【0008】 で表わされる4,4',4''-トリス〔N,N-(2-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンが提供される。

【0009】 かかる本発明による化合物は、目的とする化合物に応じて、4,4',4''-トリヨードトリフェニルアミンと1-又は2-ナフチルフェニルアミン類とを塩基及び銅粉の存在下に溶剤中で反応させることによって得ることができる。

【0010】 塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましく用いられ、また、溶剤としては、炭化水素、例えば、デカリンが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】 本発明による4,4',4''-トリス〔N,N-(1-又は2-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンは、分子の中心にあるトリアミノトリフェニルアミン構造が酸化電位を低くする役割を果たし、電荷注入効率及び電荷輸送効率を向上させ、分子の外縁をなすフェニル基及びナフチル基の非対称構造がアモルファス膜の形成能を向上させ、更に、ナフチル基の剛直性によって、ガラス転移温度が100℃以上の高い温度であり、

かくして、耐熱性にすぐれる。

【0012】本発明による化合物が非晶質で異方性をもたないアモルファス状態にあることは、例えば、ガラス転移温度を有する、粉末X線回折において明確なピークを示さないこと等によって立証される。

【0013】

【発明の効果】本発明によって、新規化合物である4,4',4''-トリス〔N,N-(1-又は2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン〕が提供される。この化合物は、常温にて安定なアモルファス状態、即ち、ガラス状態を保持することができ、しかも、100℃以上の高いガラス転移温度を有する。従って、本発明による化合物のアモルファス状態を利用することによって、それ自体で容易に薄膜化することができ、例えば、キャストイング法や真空蒸着等によって容易に薄膜化でき、また、大面積の薄膜も容易に得ることができる。従って、本発明による化合物は、アモルファス電子材料として、例えば、光電変換素子、サーモクロミック素子、有機感光体、電荷輸送材料、光メモリー素子等として、好適に用いることができる。

【0014】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げる。

【0015】実施例1

(4,4',4''-トリス〔N,N-(1-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンの合成)

1-ナフチルフェニルアミン5.0g、4,4',4''-トリヨードトリフェニルアミン2.0g、水酸化カリウム3.8g、銅粉2.0g及びデカリン5mlを三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、170℃の温度にて8時間反応させた。この後、得られた反応混合物をトルエンで抽出し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分離した。この反応生成物をトルエンから再結晶して、4,4',4''-トリス〔N,N-(1-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミン0.8gを得た。

【0016】融点：219℃

元素分析値：

|     | C     | H    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 計算値 | 88.39 | 5.36 | 6.25 |
| 測定値 | 88.14 | 5.32 | 6.20 |

質量分析：M(m/e) 896

赤外線吸収スペクトル：図1に示す。

【0017】示差走査熱量測定(DSC)：本発明による化合物を再結晶し、これを加熱融解し、冷却すると、

室温でアモルファスガラスを形成する。このアモルファスガラスを再度、加熱していくと、113℃でガラス転移点を示す。

酸化電位：サイクリックボルタンメトリーによる酸化電位を測定したところ、第1酸化電位は0.08Vと低い値を示し、正孔輸送剤として好適に用いることができる。

【0018】実施例2

(4,4',4''-トリス〔N,N-(2-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンの合成)

10 1-ナフチルフェニルアミン5.0g、4,4',4''-トリヨードトリフェニルアミン2.0g、水酸化カリウム3.8g、銅粉2.0g及びデカリン5mlを三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃の温度にて8時間反応させた。この後、得られた反応混合物をトルエンで抽出し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分離した。この反応生成物をトルエンから再結晶して、4,4',4''-トリス〔N,N-(1-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミン0.7gを得た。

20 【0019】融点：224℃

元素分析値：

|     | C     | H    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 計算値 | 88.39 | 5.36 | 6.25 |
| 測定値 | 88.15 | 5.36 | 6.19 |

質量分析：M(m/e) 896

赤外線吸収スペクトル：第2図に示す。

【0020】示差走査熱量測定(DSC)：本発明による化合物を再結晶し、これを加熱融解し、冷却すると、室温でアモルファスガラスを形成する。このアモルファスガラスを再度、加熱していくと、110℃でガラス転移点を示す。

酸化電位：サイクリックボルタンメトリーによる酸化電位を測定したところ、第1酸化電位は0.11Vと低い値を示し、正孔輸送剤として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

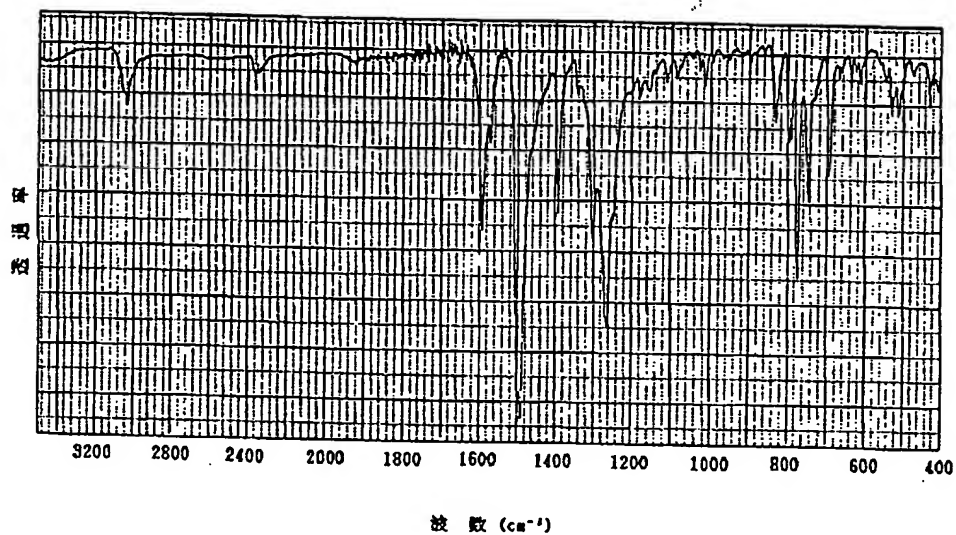
【図1】は、本発明による4,4',4''-トリス〔N,N-(1-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンの赤外線吸収スペクトルを示す。

40 【図2】は、本発明による4,4',4''-トリス〔N,N-(2-ナフチル)フェニルアミノ〕トリフェニルアミンの赤外線吸収スペクトルを示す。

(4)

特開平8-291115

【図1】



【図2】

